

技術報告

高濃度 H₂O₂ ガス供給装置(Peroxidizer[®])を用いた ALD 成膜プロセスAtomic Layer Deposition Using a Novel High Concentration H₂O₂ Gas Delivery System

土淵岳*

TSUCHIBUCHI Gaku

ダニエル アルヴァレス ジュニア***

Daniel ALVAREZ Jr.

安達啓輔**

ANDACHI Keisuke

ジェフェリー スピージェルマン***

Jeffery SPIEGELMAN

村田逸人*

MURATA Hayato

鈴木克昌*

SUZUKI Katsumasa

H₂O₂ ガスは次世代の半導体製造プロセス向けの新しい酸化剤として期待されている。本稿では H₂O₂ ガスの ALD 成膜プロセスへの適用可否を検討した。一般的に、ALD 法は、段差被覆性に優れた成膜が可能一方で、成膜速度(GPC)が遅いという課題がある。我々は、高濃度 H₂O₂ ガスを安定供給できる Peroxidizer[®]を使用することで、良好な膜質と高スループットの両立を達成した。具体的には、成膜温度:300°C で Al₂O₃ を成膜したとき、H₂O ガス使用時と比較して GPC が 10%、絶縁破壊強度が 14%向上した。また、成膜温度:150°C で TiO₂ を成膜したとき、H₂O ガス使用時と比較して GPC が 14%、希フッ酸耐性が 58%向上した。

H₂O₂ gas is a promising candidate as oxidants for the next generation semiconductor manufacturing process. In this study, we have considered applying H₂O₂ gas to ALD process. In general, ALD enables to deposit conformal films, but its throughput is limited. Our approach using high-concentration H₂O₂ gas delivery system, Peroxidizer[®], allows to achieve both high film quality and high throughput. In the case of Al₂O₃ ALD at 300°C using H₂O₂/H₂O mixture, a dielectric breakdown strength of the deposited film and its GPC were improved by 14% and 10% compared with the case of H₂O, respectively. For TiO₂ ALD at 150°C with H₂O₂/H₂O mixture, BHF resistance of the film and its GPC were also improved by 58% and 14% compared with the case of H₂O, respectively.

1. はじめに

近年、半導体製品の大容量化、高性能化などの要求に応えるため、半導体製造プロセス技術の開発においては微細化が重要課題の一つとなっている。特に、堆積膜の形成においては、膜厚制御性や段差被覆性の良い成膜技術が求められている。

原子層堆積法(ALD:Atomic Layer Deposition)は成膜過程において表面化学反応の自己停止機構が作用するため、単原子層レベル(約 0.1nm)の均一な膜厚制御が可能である。また、複雑な凹凸を有する表面に対しても、段差被覆性の良好な、すなわちコンフォーマルな膜を形成することができる。その一方で、ALD 法には成膜速度(GPC:Growth Per Cycle)が遅いという課題がある。

我々は、コンデンサ用 Al₂O₃ 層やダブルパターンニング用 TiO₂ 層において低温で形成できるコンフォーマルな膜が求められていることから、ALD 法による成膜に注目し、プロセスの低温化および低コスト化に貢献できる酸化剤の開発に取り組んだ。本稿では、酸化膜 ALD

における一般的な酸化剤である H₂O ガスおよびオゾンに代わる酸化剤として、H₂O₂ ガスを使用することで成膜速度(GPC)および膜質の向上を達成したので報告する。

2. H₂O₂ ガス供給装置 Peroxidizer[®](1)

RASIRC 製 Peroxidizer[®]は、これまで 2 液混合溶液で気化が困難であった H₂O₂ 水溶液を安全かつ再現性良く気化できる装置である(Fig.1)。Peroxidizer[®]は薬液洗浄等で使用される市販の H₂O₂ 水溶液(30wt%)を原料とし、膜分離技術を用いて H₂O₂ 水溶液を気化・精製する。主な特徴は以下の通りである。

- 装置内部の Nafion 膜を透過した H₂O₂/H₂O をキャリアガスにより供給する(H₂O:H₂O₂=4:1)。
- パーティクルや液滴の無い高純度の H₂O₂/H₂O ガスを供給可能である。

* 開発本部 つくば研究所 電子機材技術部 技術課

** 開発本部 事業開発統括部 事業開発部 イノベーション課

*** RASIRC Inc.

- ・最大キャリアガス流量:5SLM まで供給可能である。
(最大 H₂O₂ 濃度:50,000ppm)



Fig.1 RASIRC Peroxidizer®

3. 実験

ALD 成膜は Fig.2 に示す装置構成で、ホットウォール型管状反応炉を用いて行った。アルミニウムプリカーサーとしては TMA(Trimethyl aluminum)を使用した。チタニウムプリカーサーとしては TDMAT(Tetrakis dimethylamino titanium)を使用した。酸化剤である H₂O₂ ガスおよび H₂O ガスの供給装置としては RASIRC 製 Peroxidizer®を用いた。オゾンの供給装置としては住友精密工業製 PSA 式オゾン発生装置(SG-01A-PSA4)を用いた。

ALD 成膜手順を Fig.3 に示す。なお、実験ではプリカーサーと酸化剤が時間的に重複することがないように、バージ工程をはさみ交互に供給した。

成膜特性評価は、分光エリプソメーターを用いて膜厚(GPC), 屈折率(R.I.:Refractive Index)を測定することで行った。また、膜質評価を目的として XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)測定, I-V 測定(電流電圧特性), FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)測定, 希フッ酸を用いた WER(Wet Etch Rate)評価を行った。

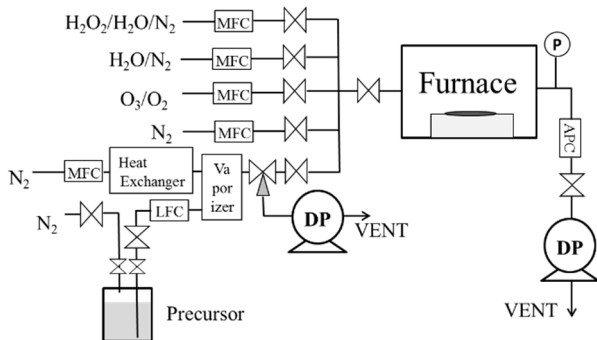


Fig.2 Schematic diagram of ALD system

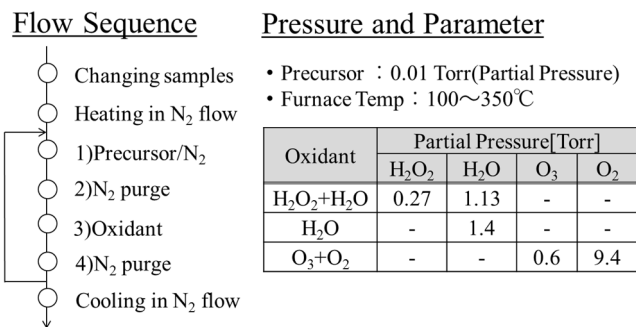


Fig.3 Flow sequence of ALD process

4. 結果および考察

4.1 Al₂O₃ の ALD 成膜結果

4.1.1 Al₂O₃ 薄膜の成膜特性評価

Fig.4 に GPC の温度依存性, Fig.5 に屈折率の温度依存性を示す。横軸は成膜温度, 縦軸はそれぞれ GPC と屈折率である。なお、凡例中の H₂O₂/H₂O 混合ガスを便宜上、H₂O₂ と表記した。

Fig.4 に注目すると、同一の成膜温度で酸化剤の違いによる GPC を比較した場合、いずれの成膜温度においても GPC は H₂O₂>H₂O であった。例えば、成膜温度が 300°C の場合、H₂O₂ ガス使用時は GPC=1.15 Å/cycle, H₂O ガス使用時は GPC=1.04 Å/cycle であった。すなわち、酸化剤として H₂O₂ ガスを使用することで、H₂O ガス使用時と比較して約 10% の GPC 上昇が確認された。プリカーサーとして TMA, 酸化剤として H₂O ガスを使用して ALD 法で Al₂O₃ 薄膜を形成するとき、基板表面に吸着している Al 原子濃度はプリカーサー吸着前の OH 濃度に比例することが知られている²⁾。すなわち、プリカーサーの飽和吸着量は吸着点としての表面 OH 濃度に比例するといえる。また、H₂O₂ ガスは H₂O ガスと比較して基板表面を OH 終端する効果が高いことが示されている³⁾。したがって、本結果は酸化剤として H₂O₂ ガスを使用することで TMA の吸着点が多く形成されたため、GPC が上昇したものと考えられる。

Fig.5 に注目すると、成膜温度:150-350°C の範囲において、屈折率に大きな違いは見られなかった。アモルファス Al₂O₃ の屈折率は 1.65 程度であることから、上記の温度領域で形成された Al₂O₃ 薄膜は、屈折率の測定結果より、概ね結晶質ではなくアモルファスであると言える。

以上から、成膜温度:150-350°C の範囲において、酸化剤として H₂O₂ ガスを使用した場合、既存の酸

化剤である H₂O ガス使用時と比較して、より高い GPC でアモルファスの Al₂O₃ 薄膜を形成可能であることが明らかになった。

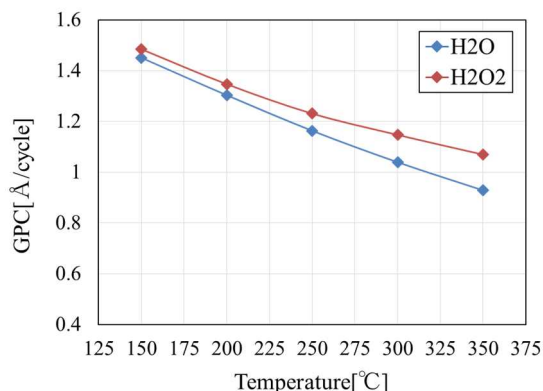


Fig.4 GPC as a function of temperature (Al₂O₃)

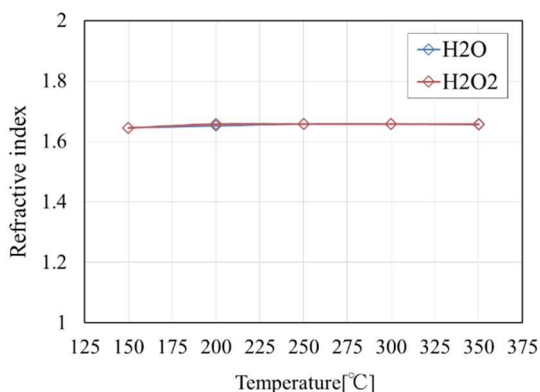


Fig.5 R.I. as a function of temperature (Al₂O₃)

4.1.2 Al₂O₃ 薄膜の膜質評価

Fig.6 に XPS 分析におけるナロースペクトルを示す。

Al 原子の結合状態は Al-O 結合に起因する Al2p(束縛エネルギー=74.5 eV)のピークのみで構成されており、Al 原子は主に酸化状態で存在していることがわかる。また、使用した酸化剤の違いによるピークシフトは確認されず、酸化剤間での Al 原子の結合状態に大きな差異はみられない。

Table1 に XPS 分析における膜深さ 20nm 地点での各元素の組成を示す。

成膜温度:300°C のとき、使用する酸化剤によって膜組成に大きな差異はみられなかった。また、いずれの成膜条件においても Al:O の比率は概ね 2:3 であり、酸化アルミニウム(Al₂O₃)の化学量論組成と一致した。したがって、ナロースペクトルの測定結果と併せて、Al 原子は Al₂O₃ として存在して

いることが確認できる。

Fig.7 に絶縁破壊強度の測定結果を示す。なお、I-V 測定サンプルは p 型 Si ウエハ上に ALD 法を用いて Al₂O₃ を 0.1μm 成膜したものをを使用した。

得られた Al₂O₃ 薄膜の絶縁破壊強度は H₂O₂(300°C)>H₂O₂(200°C) >H₂O(300°C)であった。上記結果より、酸化剤として H₂O₂ ガスを使用した場合、既存の酸化剤である H₂O ガス使用時と比較して、より高い電気絶縁特性が得られたといえる。

Fig.8 に FT-IR 測定結果を示す。なお、縦軸の赤外吸収強度は分光エリプソメーターより得られた膜厚から 10nm あたりの強度に標準化を行った。

いずれの成膜条件においても、640cm⁻¹ 付近に Al-O 結合に起因する赤外吸収が確認された。640cm⁻¹ における吸収強度は同一膜厚あたりの Al-O 強度、すなわち膜密度を意味しており、H₂O₂ ガスを使用することで H₂O ガス使用時と比較して、より緻密な Al₂O₃ 薄膜が得られることを示唆している。以上から、H₂O₂ ガス使用によって達成された優れた電気絶縁特性は、Al₂O₃ 薄膜の高い膜密度に起因していると考えられる。

以上の結果より、H₂O₂ ガスを使用することで、既存の酸化剤と比較して高い GPC、電気絶縁特性および膜密度を同時に達成できることがわかった。これは H₂O₂ ガスの高い OH 終端効果によって、各 ALD サイクルにおけるプリカーサー吸着点としての OH 基の被覆率が高くなったためと考えられる。

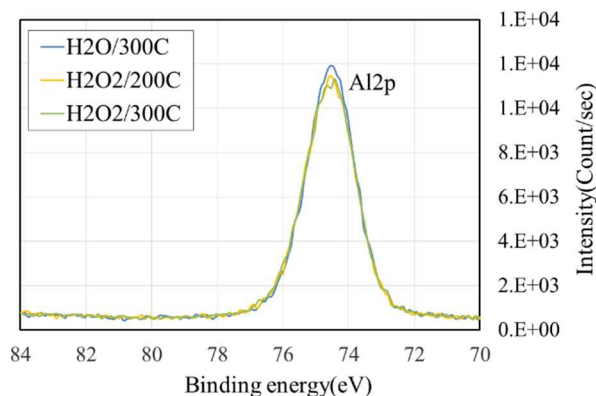


Fig.6 XPS spectrum(Al₂O₃)

Table1 Film composition of resultant films(Al₂O₃)

Process	Film composition (%)		
	Al	O	C
H ₂ O/300°C	41.5	58.5	N.D.
H ₂ O ₂ /200°C	41.2	58.2	N.D.
H ₂ O ₂ /300°C	41.4	58.6	N.D.

※N.D.: Not Detected

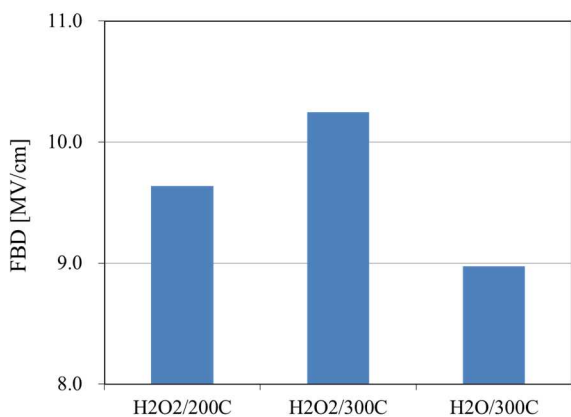


Fig.7 Dielectric breakdown strength (Al₂O₃)

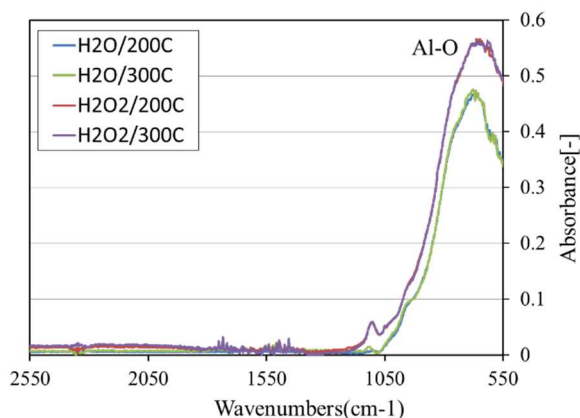


Fig.8 FT-IR spectrum (Al₂O₃)

4.2 TiO₂ の ALD 成膜結果

4.2.1 TiO₂ 薄膜の成膜特性評価

Fig.9 に GPC の温度依存性, Fig.10 に屈折率の温度依存性を示す。横軸は成膜温度, 縦軸はそれぞれ GPC と屈折率である。なお, 凡例中の O₃/O₂ 混合ガスを便宜上, O₃ と表記した。

Fig.9 に注目すると, いずれの酸化剤を使用した場合も, 成膜温度:125-175°C の範囲において GPC がほぼ一定であることがわかる。これは, TiO₂ 薄膜の形成が完全に化学吸着律速になっているため, 理想的な ALD モードでの成膜が進行していることを示唆している。また, 成膜温度が 200°C 以上のとき, GPC の上昇が確認された。これは, 基板表面でプリカーサーの熱分解反応が起きており, いわゆる CVD モードでの成膜となっていることを示唆している⁴⁾。

同一の成膜温度で酸化剤の違いによる GPC を比較すると, いずれの成膜温度においても GPC は

H₂O₂>H₂O>O₃ であった。例えば, 成膜温度:150°C の場合, H₂O₂ ガス使用時は GPC=1.02 Å/cycle, H₂O ガス使用時は GPC=0.89 Å/cycle, O₃ 使用時は GPC=0.63 Å/cycle であった。すなわち, 酸化剤として H₂O₂ ガスを使用することで, H₂O ガス使用時と比較して約 14%, O₃ 使用時と比較して約 60% の上昇がみられた。TMA を使用して Al₂O₃ 薄膜を ALD 法で成膜するときと同様に, TiO₂ の ALD 成膜プロセスにおいても飽和吸着量は吸着点としての表面 OH 濃度に比例していると推測される。したがって, 本結果は酸化剤として H₂O₂ ガスを使用することで TDMAT の吸着点が多く形成されたため, GPC が上昇したものと考えられる。

Fig.10 に注目すると, 成膜温度:125-175°C の範囲において, 屈折率は H₂O₂>H₂O>O₃ であった。アモルファス TiO₂ の屈折率は 2.45 程度であることから, 形成された TiO₂ 薄膜は, 概ね結晶質ではなくアモルファスであると言える。一方で, 成膜温度:125°C 以下で酸化剤として O₃ を使用した場合, 屈折率は 2.4 未満であった。これは, 膜密度が低い, もしくはプリカーサー由来の C や N が膜中に取り込まれている可能性が考えられる。これについては, 後ほど WER および XPS 分析の結果 (4.2.2 項)で考察する。

以上から, 成膜温度:125-175°C の範囲において, 酸化剤として H₂O₂ ガスを使用した場合, 既存の酸化剤である H₂O ガスやオゾン使用時と比較して, より高い GPC でアモルファスの TiO₂ 薄膜を形成可能であることが明らかになった。

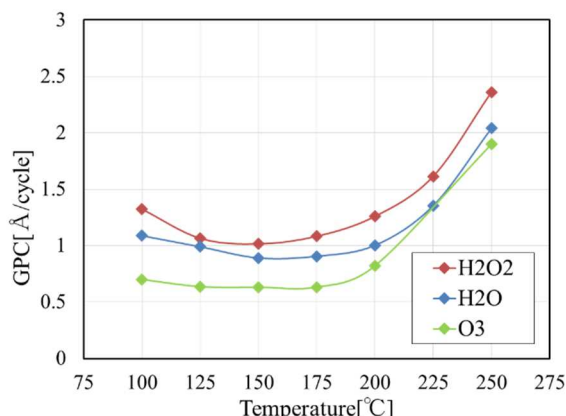


Fig.9 GPC as a function of temperature (TiO₂)

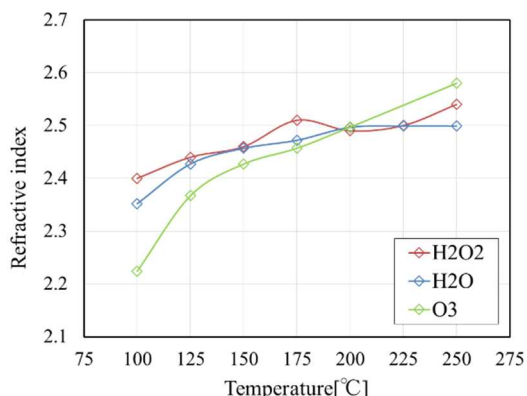


Fig.10 R.I. as a function of temperature (TiO₂)

4.2.2 TiO₂ 薄膜の膜質評価

Fig.11 に XPS 分析におけるナローズペクトルを示す。

Ti 原子の結合状態は Ti-O 結合に起因する Ti2p_{3/2}(束縛エネルギー=458.5 eV) および Ti2p_{1/2}(束縛エネルギー=464.0 eV)の 2 つのピークのみで構成されており, Ti 原子は主に酸化状態で存在していることがわかる。また, 使用した酸化剤の違いによるピークシフトは確認されず, 酸化剤間での Ti 原子の結合状態に大きな差異はみられない。

Fig.12 に希フッ酸を用いた WER の測定結果を示す。WER は Si ウエハ上に TiO₂ が成膜されたサンプルを 7.1%の希フッ酸溶液(16BHF:森田化学工業)に 2 分間浸漬し, 浸漬前後の膜厚変化を測定することで評価した。WER の値が低いほうが, フッ酸に対する耐性が高く, 緻密な TiO₂ 膜であると判断できる。

成膜温度:125-175°C の範囲において, WER は O₃>H₂O>H₂O₂であった。この結果は希フッ酸に対する耐性は H₂O₂ ガスを使用して成膜した TiO₂ が最も優れていることを意味する。例えば, 成膜温度:125°C の場合, H₂O₂ ガス使用時は WER=1.1 nm/min, H₂O ガス使用時は WER=2.5 nm/min, O₃ 使用時は WER=3.4 nm/min, であった。すなわち, 酸化剤として H₂O₂ ガスを使用することで, H₂O ガス使用時と比較して約 56%, O₃ 使用時と比較して約 68%, 希フッ酸耐性が向上することが明らかになった。

Table2 に XPS 分析における膜深さ 20nm 地点での各元素の組成を示す。また, Table2 中の O/Ti 原子数比率に注目し, WER との相関を整理した。結果を Fig13 に示す。

Table2 より, 成膜温度:125°C において, 酸化剤として H₂O₂ ガスおよび H₂O ガスを使用した場合, TiO₂ 薄膜は Ti 原子と O 原子のみで構成されていることが確認できる。一方で, 同じ成膜温度:125°C において, 酸化剤として O₃を使用した場合, 膜中に N 原子および C 原子がそれぞれ 1.1%程含まれていることが確認できる。これは, 基板表面に吸着した TDMAT の結合手に含まれる N および C の一部が膜中に取り込まれてしまったためと考えられる。また, Fig.10 において, O₃/125°C の屈折率が 2.4 未満であったという点もまた膜中の N および C の存在をよく反映している。

Fig.13 に注目すると, TiO₂ 薄膜中の O 原子の比率が高くなるにつれ, WER が低くなる傾向にあることがわかる。Fig.13 中で最も O/Ti 比が大きい条件の O/Ti が 1.71 であり, TiO₂ の化学量論組成 (O/Ti=2)と比較して, O 原子比率が低いといえる。この結果を Fig.14 の模式図を用いて考察する。O/Ti 比率が低い状態は, 結合手の酸化が不十分なまま ALD サイクルが進行していることを意味するため, 膜密度が低い状態であると考えられる。つまり, O/Ti 比率が高いほど膜密度が高く, 結果として WER が大幅に低くなるといえる。

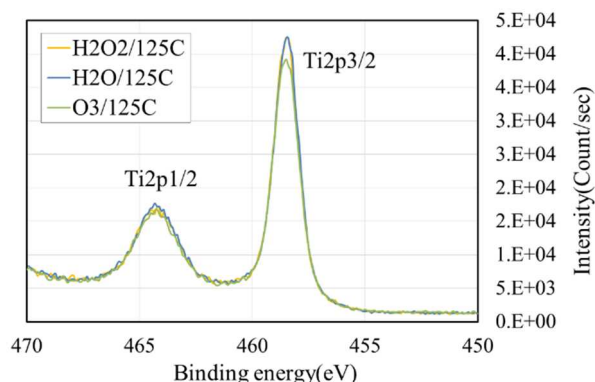


Fig.11 XPS spectrum(TiO₂)

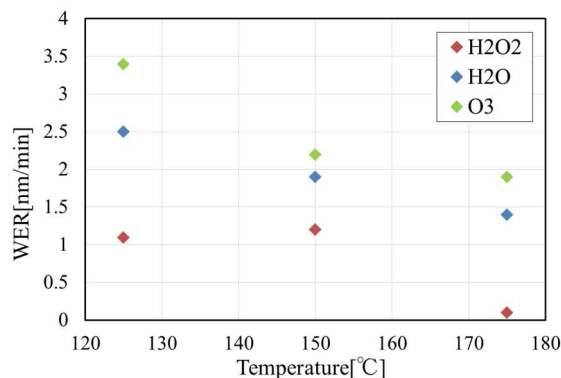


Fig.12 WER evaluation(TiO₂)

Table2 Film composition of resultant films(TiO₂)

Process	Film composition (%)			
	Ti	O	N	C
H ₂ O ₂ /125°C	36.9	63.1	N.D.	N.D.
H ₂ O ₂ /150°C	37.5	62.5	N.D.	N.D.
H ₂ O/125°C	38.0	62.0	N.D.	N.D.
O ₃ /125°C	37.7	60.1	1.1	1.1

※N.D.: Not Detected

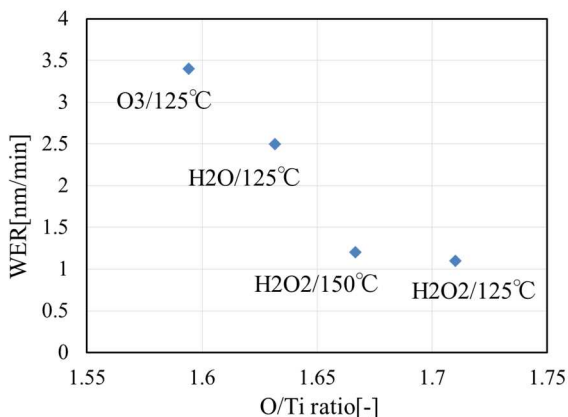


Fig.13 O/Ti ratio vs WER

結合手の酸化が不十分な場合

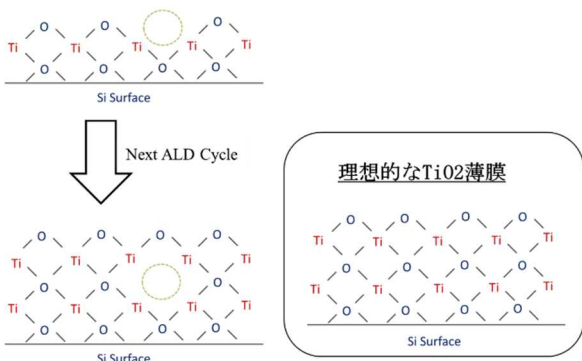


Fig.14 Image view of surface reaction model

4.3 考察

4.1.2 項より、TMA を使用して形成された Al₂O₃ 薄膜の場合、いずれの酸化剤を使用した場合においても、Al:O の比率は概ね 2:3 であり、Al₂O₃ の化学量論組成に等しいことが示された。すなわち、膜中に未酸化状態の Al 原子はほとんど存在せず、膜密度は主にプリカーサー吸着工程における表面 OH 基の被覆率に依存していると考えられる。

一方で、4.2.2 項より、TDMAT を使用して形成された TiO₂ 薄膜の膜密度はプリカーサー吸着工程における表面 OH 基の被覆率だけでなく、Ti 原子の酸化状態にも大きく影響されていると考えられる。今回、H₂O₂ ガスを使用することで、既存の酸化剤と比較して高い GPC、希フッ酸耐性および膜密度を達成した。これは H₂O₂ の高い OH 終端効果と強力な酸化力に起因して TDMAT の未結合種手を減らすことができたためと考えられる。

5. まとめ

RASIRC 製高濃度 H₂O₂ ガス供給装置(Peroxidizer[®])を用いて Al₂O₃ および TiO₂ の ALD 成膜実験を行った。実験により、酸化剤として H₂O₂ ガスを使用した場合、既存の酸化剤である H₂O ガスやオゾンと比較して、高い成膜速度(GPC)を達成できることを明らかにした。高 GPC を実現することは、プロセス時間の短縮だけでなく、高価な金属プリカーサーの使用量低減にも繋がるため、酸化膜 ALD プロセスへの H₂O₂ ガスの採用は大幅なコスト低減につながると言える。

また、H₂O₂ ガスを使用することで、既存の酸化剤と比較して、より緻密な Al₂O₃ 薄膜および TiO₂ 薄膜を形成できることを明らかにした。

以上から、RASIRC 製高濃度 H₂O₂ ガス供給装置(Peroxidizer[®])による H₂O₂ ガス供給は H₂O ガスおよびオゾン代替として有望であることを見出した。

参考文献

- 1) 安達啓輔, 高濃度化酸化水素ガス供給装置-Peroxidizer[®], 大陽日酸技報, No.38, 2019
- 2) Anu Philip et al., Pramana - J. Phys., Vol. 82, No. 3, 2014
- 3) Dan Alvarez Jr. et al., Peroxide Gas Delivery for Semiconductor Manufacturing : Optimal Delivery Condition for ALD Process, ALD2017 USA
- 4) Rajesh Katamreddy et al., ECS Transaction, 16(4), p113-122, 2008